

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

Contribuição para o tratamento de água para consumo humano contaminada por radionuclídeos.

Hugo André Ascensão Sabino

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de mestre em
Engenharia do Ambiente – Ramo Sanitária

Orientadora:

Professora Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Lisboa, 2009

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer pelo apoio e paciência da minha namorada, da minha irmã Catarina e dos meus amigos da faculdade.

Quero dar os meus agradecimentos à minha orientadora de dissertação, a Professora Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral, pelo apoio e disponibilidade, que foram incondicionais desde o primeiro momento.

Queria também deixar expresso o meu agradecimento aos engenheiros Ana Marcão e Marco Machado pela amabilidade e pela forma prestável com que transmitiram os conhecimentos e informações essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A exposição a longo prazo a doses baixas ou moderadas de radiação poderá causar o aumento da ocorrência de cancro. Este facto é corroborado por vários estudos conduzidos tanto em humanos como em animais. Assim, é importante efectuar a monitorização e, se necessário, tomar acções correctivas. Estas podem ou não envolver tratamento para remover radionuclídeos.

Nesta dissertação é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os radionuclídeos mais comuns encontrados nas águas utilizadas para produção de água para consumo humano. São também discutidas técnicas de tratamento para a sua redução. Estas são depois aplicadas a um caso de estudo de um sistema de pequena dimensão do território nacional.

Abstract

Long term exposure to low or moderate radiation doses can cause an increase in the occurrence of cancer. This fact is corroborated by several studies, both human and animal. Thus it is important to monitor and, if necessary, undertake corrective action. These actions may or may not involve treatment to remove radionuclides.

This dissertation presents a review about the common radionuclides found in waters used to produce drinking water. Several radionuclides removal techniques are discussed. These are then applied in a case study of a small system in Portugal.

Simbologia e notações

OMS – Organização mundial de saúde

AFB – Resina aniónica fortemente básica

CFA – Resina catiónica fortemente ácida

RNa – Resina na forma sódica

ETAR – Estação de tratamento de água residual

ED – Electrodialise

IED – Inversão de electrodialise

EPA – Environmental Protection Agency

AA – Alumina activada

ETA – Estação de tratamento de água

Índice

1	Introdução	1
1.1	Aspectos Gerais	1
1.2	Objectivos.....	2
1.3	Organização da Dissertação	2
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Química do urânio.....	6
2.2	Química do rádio	7
2.3	Recomendações da organização mundial de saúde	8
2.3.1	Fontes e efeitos na saúde da exposição a radiação	9
2.3.2	Exposição a radiação através de água potável.....	11
2.3.3	Efeitos na saúde induzidos por radiação através de água potável	11
2.3.4	Monitorização e avaliação de radionuclídeos dissolvidos	12
2.4	Legislação	13
2.5	Opções de não-tratamento	13
2.5.1	Vista geral.....	13
2.5.2	Mistura de fontes de água	14
2.5.3	Encontrar uma nova fonte ou uma fonte alternativa	14
2.5.4	Compra de água ou consolidação	15
2.6	Opções de tratamento	16
2.6.1	Vista geral.....	16
2.6.2	Modificação de tratamento existente.....	17
2.6.3	Troca iónica	17
2.6.4	Osmose inversa	24
2.6.1	Electrodialise / inversão de electrodialise	26
2.6.2	Alumina Activada.....	28
2.6.3	Coagulação-Filtração	30
2.6.4	Adição de óxido de manganês hidratado pré-formado	33
2.6.5	Amaciamento por adição de cal.....	35
2.6.1	Filtração por <i>Greensand</i> activada (glauconite)	36
2.6.2	Tecnologias de ponto de utilização/ponto de entrada	39

2.6.3	Meio de filtração ou resina de utilização única.....	40
3	Caso de Estudo	43
3.1	Caracterização da água abastecida	43
3.2	Seleção da melhor alternativa disponível.....	46
3.2.1	Osmose inversa.....	48
3.2.2	Troca iónica.....	48
3.2.3	Alumina activada	49
4	Conclusões.....	51
5	Bibliografia.....	53

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Distribuição de complexos de urânio em função do pH	7
Figura 2.2 - Fontes e distribuição da exposição média a radiação da população mundial	9
Figura 2.3 - Aplicação dos níveis de monitorização e guia de radionuclídeos na água para consumo humano propostos pela OMS	12
Figura 2.4 - Cálculo de volumes de leite tratados com uma resina AFB antes da fuga de urânio a várias concentrações afluentes de urânio, cloreto e sulfato	19
Figura 2.5 - Esquema de funcionamento de uma célula de ED	27
Figura 2.6 - Tratamento por alumina activada	29
Figura 2.7 - Tratamento por coagulação-filtração	31
Figura 2.8 - Tratamento por adição de óxido de manganês hidratado pré-formado	33
Figura 2.9 - Sistema de filtração por greensand activada	38
Figura 2.10 - Configuração de duplo-passo	41
Figura 3.1 - Parâmetros radiológicos	44
Figura 3.2 - Concentrações de actividade de radionuclídeos individuais medidas em Bq/L ...	45
Figura 3.3 - Caudal abastecido à população em m ³ por dia	46
Figura 3.4 - Diagrama do sistema de abastecimento em alta existente	47

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Radionuclídeos em água subterrânea	5
Tabela 3.2 - Dose de radiação média proveniente de fontes naturais	10
Tabela 3.3 - Parâmetros indicadores fixados no DL 306/2007	13
Tabela 3.4 - Aplicabilidade das várias tecnologias de tratamento para remoção de radionuclídeos	16
Tabela 4.1 - Parâmetros radiológicos da água abastecida.....	43
Tabela 4.2 - Concentrações de actividade de radionuclídeos individuais e dose indicativa total.....	44

1 Introdução

1.1 Aspectos Gerais

A História da radioactividade começou em 1896, com Becquerel, quando este descobriu que o urânio emitia espontaneamente uma radiação.

A radioactividade natural manifesta-se nos elementos radioactivos e nos isótopos que se encontram na natureza e poluem o meio ambiente. A radioactividade artificial é aquela que é provocada por transformações nucleares artificiais.

Os isótopos radioactivos encontram-se naturalmente presentes nas rochas e solos e alguns radionuclídeos existentes nas rochas podem contribuir para a contaminação das águas com radioactividade.

A exploração mineira em Portugal foi, durante vários anos, um impulsionador do desenvolvimento económico de várias regiões. Nessa época, existiu até a crença que a presença de radioactividade nas águas seria benéfica para a saúde.

Após os eventos de Hiroshima, Nagasaki e Chernobyl, surgiram evidências que a radiação em grandes quantidades não seria tão boa como se poderia querer crer.

Deste modo conclui-se que, o uso pelo homem, de materiais radioactivos amplia o perigo inerente aos mesmos. A exposição à radiação, por parte dos humanos pode ser bastante nociva dependendo da intensidade ou da duração da exposição. Os danos também dependem da natureza da radiação do radionuclídeo, do seu tempo de vida e do órgão em que é acumulado.

Alguns efeitos nocivos da exposição a quantidades elevadas de radiação são: lesões no sistema nervoso, no aparelho gastrointestinal, medula óssea, desenvolvimento de células cancerígenas e em último caso a morte. No entanto no caso da exposição devido ao consumo de água é mais relevante a exposição crónica a doses baixas de radiação, estando-lhe associada principalmente um aumento da incidência de cancro.

Quando se refere que existe a presença de radionuclídeos na água potável, há que ter em atenção a sua concentração (e se esta se encontra abaixo dos limites previstos na legislação).

Há ainda que ter em conta todas as tecnologias apropriadas para remoção destes compostos e considerar a opção de não tratamento sempre de um ponto de vista da viabilidade económica, desde que não esteja em causa a saúde ambiental.

1.2 Objectivos

Pretende-se estudar a viabilidade de métodos de tratamento de água para consumo humano contaminada por radionuclídeos, quando a solução de não tratamento se encontra posta de parte, aplicando-a depois a um caso de estudo.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação está organizada na seguinte forma:

- No Capítulo 1 é efectuada uma pequena perspectiva histórica e introduz-se a problemática da radiação na saúde humana;
- No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica onde são abordados vários processos de redução da concentração de radionuclídeos presentes em água para consumo humano;
- No Capítulo 3 é abordado o caso de estudo em que se discute a relevância das várias técnicas abordadas no capítulo anterior;
- No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões.

2 Revisão Bibliográfica

Alguns átomos são instáveis e incorrem num processo de decaimento espontâneo, emitindo radiação até atingirem uma forma estável. Estes átomos são chamados radionuclídeos. O processo de decaimento pode durar desde uma fracção de segundo até biliões de anos dependendo do tipo de átomo. A taxa de decaimento radioactivo é medida em meia-vida, ou seja, o tempo necessário para metade dos átomos numa amostra decaírem espontaneamente para outra forma (Blackman, 2001).

Nuclídeos com o mesmo número de prótons mas com massas atómicas diferentes são isótopos do mesmo elemento. Muitos elementos têm mais de 10 isótopos. A maior parte destes são radioactivos e produzidos artificialmente. As reacções de decaimento nuclear produzem radiação alfa (α), beta (β) e gama (γ) (Walton, 1970):

- Partículas α (núcleos de hélio, ou seja, dois neutrões mais dois prótons): quando se dá a emissão o isótopo original degrada para um elemento de, no mínimo, menos dois números atómicos, por exemplo, o urânio 238 produz tório 234. Estas transformações são normalmente acompanhadas por radiação γ . As partículas α têm uma velocidade de cerca de um décimo da velocidade da luz, e um alcance de 3 a 9 cm no ar. Devido ao seu tamanho relativamente grande e carga duplamente positiva estas não penetram bem na matéria e podem ser paradas por papel, celofane, folha de alumínio e até mesmo pele. No entanto, se inaladas ou ingeridas, a absorção de partículas α nos tecidos pode causar ionização local intensa. (Carson and Mumford, 2002)
- Os raios β são compostos por electrões (β^-) ou positrões (β^+) com uma velocidade que se aproxima à da luz tendo um alcance de alguns metros e apresentando uma energia entre 0 e 4 MeV. As partículas β com energia $<0,07$ MeV não penetram a epiderme enquanto que as que têm energia $>2,5$ MeV penetram entre 1 a 2 cm nos tecidos moles. Assim, os emissores β representam um perigo radiológico tanto interno como externo. Uma vez ingeridos são extremamente perigosos, ainda que menos do que os raios γ . A maior parte das emissões β são acompanhadas por emissões γ , resultando numa transformação para o elemento de número atómico acima ou abaixo mas com a mesma massa atómica (Carson and Mumford, 2002).

- A radiação γ é de natureza electromagnética e está associada a radiações α e β . A radiação γ não transforma os isótopos. Os raios γ são capazes de penetrar o corpo inteiro e portanto requerem blindagem pesada, por exemplo, os raios γ de ^{60}Co penetram 15 cm de aço (Carson and Mumford, 2002).

A radiação pode ser medida em becquerel (Bq - unidade SI de actividade e define-se como sendo a actividade de um radionuclídeo decaindo à taxa, em média, de uma transição nuclear espontânea por segundo), enquanto que a radiação absorvida é medida em gray (Gy- unidade SI de dose absorvida e define-se como a dose absorvida quando a energia por unidade de massa comunicada à matéria por radiação de ionização é 1 joule por quilograma) e a sua dose equivalente é medida em sieverts (Sv- unidade SI de dose equivalente e pode ser definida como a dose equivalente quando a dose absorvida da radiação de ionização multiplicada pelos factores estipulados adimensionais e corresponde a 1 Joule por quilograma); este último parâmetro tenta reflectir os efeitos biológicos da radiação. Na Tabela 2.1 estão indicados as meias-vidas e tipos de radiação emitida pelos diferentes radioisótopos.

A maior parte dos radionuclídeos naturais presentes nas águas subterrâneas são chamados radionuclídeos primordiais que têm meias-vidas excepcionalmente longas. Alguns destes radionuclídeos decaem para produtos “filhos” que são também eles radioactivos. Os radionuclídeos primordiais mais importantes são o K^{40} (potássio 40), Rb^{87} (rubídio 87), Th^{232} (tório 232), U^{235} (urânio 235) e U^{238} (urânio 238). Os produtos filhos importantes são Rn^{222} (radão 222), e Ra^{226} (rádio 226),, que provêm do U^{238} . (Walton, 1970)

Tabela 2.1 - Radionuclídeos em água subterrânea (Walton, 1970)

Elemento	Número de massa do radioisótopo	Meia-Vida (Anos, a; Dias, d; Horas, h)	Tipo de radiação emitida
Bário	131	13 d	γ
	140	12,8 d	β^- , γ
Bromo	82	36 h	β^- , γ
Cálcio	45	153 d	β^-
Carbono	14	5,600 a	β^-
Cério	144	290 d	β^- , γ
Césio	135	$2,9 \times 10^6$ a	β^-
	137	33 a	β^- , γ
Cloro	36	4×10^5 a	β^-
Crômio	51	27,8 d	γ
Cobalto	57	270 d	β^+ , γ
	60	5,3 a	β^- , γ
Hidrogénio	3	12,4 a	β^-
Iodo	129	$1,72 \times 10^7$ a	β^- , γ
	131	8,04 d	β^- , γ
Fósforo	32	14,3 d	β^-
Plutónio	238	92 a	α , γ
	239	$2,4 \times 10^4$ a	α , γ
	240	6,580 a	α
	242	5×10^5 a	α
Rádio	226	1,620 a	α , γ
	228	6,7 a	β^-
Radão	222	3,83 d	α
Rubídio	86	18,7 d	β^- , γ
	87	6×10^{10} a	β^-
Ruténio	103	40 d	β^- , γ
	106	1 a	β^-
Sódio	22	2,6 a	β^+ , γ
Estrôncio	103	40 d	β^-
	90	29 a	β^-
Enxofre	35	88 d	β^-
Urânio	235	$7,1 \times 10^8$ a	α
	238	$4,5 \times 10^9$ a	α , γ
Zinco	65	245 d	β^+ , γ

2.1 Química do urânio

O urânio é o elemento natural radioactivo mais pesado, não sendo encontrado na sua forma elementar devido à sua forte radioactividade. A crosta da terra contém em média 1 a 2 ppm deste elemento. Este valor é superior à concentração de ouro ou prata e semelhante à concentração de chumbo, cobalto e molibdénio. O mineral mais comum que contém urânio é a pechblenda. (Sengupta, 1995)

O urânio tem quatro estados de oxidação – III, IV, V e VI; no entanto apenas os estados IV e VI são estáveis. O U(III) oxida rapidamente para a forma U(IV) em contacto com o ar, e o U(V) degenera para U(IV) ou U(VI). U(IV) é bastante estável em soluções aquosas que são muito ácidas (Sengupta, 1995).

A grande afinidade do urânio para o oxigénio resulta na formação do ião uranilo (UO_2^{2+}) que é o estado mais estável do urânio em soluções aquosas com oxigénio disponível em condições ácidas ($\text{pH} < 5$). Na água o ião uranilo rapidamente se combina com ligandos aniónicos como o (CO_3^{2-}), F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e HPO_4^{2-} para formar complexos estáveis sem ele próprio mudar (Sengupta, 1995).

O carbonato é o ligando do urânio mais significativo na água natural. Na gama de pH quase neutro o UO_2^{2+} , em solução aquosa, combina-se com os aniões carbonato e bicarbonato para formar carbonatos de uranilo com ou sem carga (Sengupta, 1995).

A Figura 2.1 demonstra a distribuição de complexos de urânio em função do pH em água subterrânea à pressão parcial de CO_2 de 10^{-2} atm. Os complexos de carbonatos de urânio desempenham um papel significativo na remoção de urânio da água contaminada.

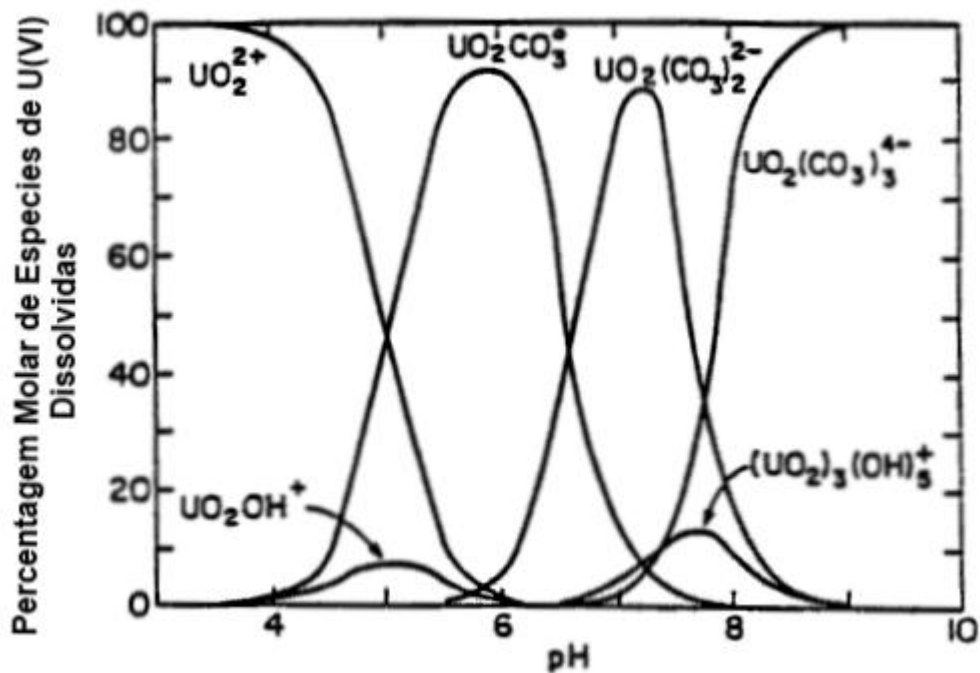


Figura 2.1 - Distribuição de complexos de urânio em função do pH (Sengupta, 1995)

Devido à grande solubilidade da maior parte dos compostos de urânio e consequente dissolução de minerais e rejeitados de minas, os compostos de urânio estão presentes tanto em águas superficiais como subterrâneas.

2.2 Química do rádio

O rádio é um metal alcalino-terroso radioactivo, quimicamente semelhante ao cálcio. Este forma um grande catião hidrofóbico na água. Tal como os ácidos de Lewis comumente encontrados na água subterrânea (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), o rádio é complexado pela base forte de Lewis, carboxilato, quando esta está presente. A matéria orgânica que ocorre naturalmente e os polieletrólitos usados na coagulação da água são fontes potenciais de ligandos carboxilato para a complexação metal-ião. Se a matéria orgânica for removida por adsorção ou filtração, o rádio complexado também será removido. No entanto, neste caso, é esperada competição extrema por parte do cálcio e magnésio porque as suas constantes de estabilidade de policarboxilato são provavelmente muito superiores às do rádio (Sengupta, 1995).

2.3 Recomendações da organização mundial de saúde

As guias para a qualidade da água potável da Organização Mundial da Saúde (OMS) não diferenciam entre radionuclídeos que ocorrem naturalmente e radionuclídeos artificiais ou antropogénicos. Os riscos radiológicos podem derivar de radiação ionizante emitida por um número de substâncias radioactivas na água para consumo humano. Estes perigos derivados exclusivamente do consumo de água são raramente significantes para a saúde pública, assim, este tipo de exposição à radiação deve ser avaliado em conjunto com outras fontes. (World Health Organization, 2004)

A abordagem proposta no guia da organização mundial de saúde tem dois estágios: a monitorização inicial da actividade alfa e/ou beta total para determinar se a concentração de actividade (em Bq/litro) está abaixo do nível em que mais acção não é necessária, e; se estes níveis de monitorização forem excedidos, procede-se à investigação da concentração de radionuclídeos individuais e comparação com níveis guia específicos. (World Health Organization, 2004)

O risco devido a radão na água para consumo humano proveniente de água subterrânea é tipicamente baixo em comparação com o risco devido à inalação, no entanto, este é distinto, uma vez que a exposição ocorre tanto através do consumo do gás dissolvido como da inalação de radão libertado e dos seus radionuclídeos filhos. A maior exposição é devida à inalação proveniente de fontes terrestres e exposição ambiental em geral. Radão com origem em águas subterrâneas implica normalmente um pequeno incremento da exposição mas que pode indicar depósitos na região (World Health Organization, 2004).

Os níveis de monitorização e guia são aplicáveis a condições operacionais de rotina, ou novas fontes de água para consumo. Estes não são aplicáveis a fontes de água contaminadas no decorrer de uma emergência que envolva a libertação de radionuclídeos para o ambiente (World Health Organization, 2004).

2.3.1 Fontes e efeitos na saúde da exposição a radiação

A radiação ambiental tem origem em várias fontes naturais ou antropogénicas. Os materiais radioactivos ocorrem naturalmente no ambiente (por exemplo: urânio, tório e potássio-40). A maior parte da exposição humana à radiação provém de fontes naturais – de fontes externas, incluindo radiação cósmica e terrestre, ou de inalação ou ingestão de materiais radioactivos (World Health Organization, 2004).

Na Figura 2.2 estão representadas as fontes e distribuição da exposição média a radiação da população mundial.

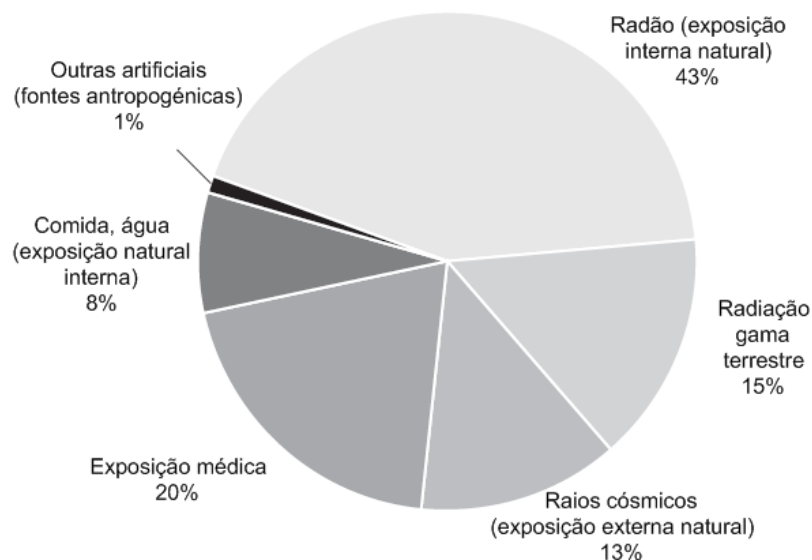


Figura 2.2 - Fontes e distribuição da exposição média a radiação da população mundial (Adaptado de World Health Organization, 2004)

O comité científico das nações unidas para os efeitos da radiação atómica estimou que a exposição humana global média anual proveniente de fontes naturais é 2,4 mSv/ano (Tabela 2.2)

Tabela 2.2 - Dose de radiação média proveniente de fontes naturais (World Health Organization, 2004)

Fonte	Dose efectiva média anual global (mSv)	Variação típica (mSv)
Exposição externa		
Raios cósmicos	0,4	0,3-1,0
Raios gama terrestres ^a	0,5	0,3-0,6
Exposição interna		
Inalação (principalmente radão)	1,2	0,2-1,0
Ingestão (comida e água)	0,3	0,2-0,8
Total	2,4	1-10

^a A exposição terrestre é devido a radionuclídeos no solo e materiais de construção.

Algumas fontes de radiação (tais como o urânio) podem ser concentradas durante a extracção mineira e outras actividades industriais (World Health Organization, 2004).

Existem grandes variações na exposição humana à radiação, estas dependem de vários factores, tais como a altitude acima do nível do mar, a quantidade e tipo de radionuclídeos presentes no solo, a composição dos radionuclídeos no ar, comida e água e a quantidade introduzida no corpo via inalação ou ingestão (World Health Organization, 2004).

Podem ser libertados para o ambiente, e consequentemente para as reservas de água, vários compostos radioactivos resultantes de actividades humanas (por exemplo, da utilização de fontes de radiação para usos médicos ou industriais). A dose efectiva *per capita* mundial referente a exame e diagnóstico médico em 2000 foi 0,4 mSv/ano (a variação típica é entre 0,04 a 1 mSv/ano, dependendo do nível de tratamento). Apenas existe uma pequena contribuição mundial proveniente da produção de electricidade em centrais nucleares e dos testes de armas nucleares. A dose efectiva *per capita* mundial referente ao teste de armas nucleares em 2000 foi estimada a 0,005 mSv/ano, do acidente de Chernobyl a 0,002 mSv/ano e da produção de energia nuclear a 0,0002 mSv/ano (World Health Organization, 2004).

2.3.2 Exposição a radiação através de água potável

Os constituintes radioactivos da água potável podem resultar de:

- Espécies radioactivas que ocorrem naturalmente (como, por exemplo, radionuclídeos da série de declínio do tório e do urânio presentes nas fontes de água potável), em particular o rádio-226/228;
- Processos tecnológicos que envolvem materiais radioactivos que ocorrem naturalmente (tais como, a exploração mineira e processamento de areias minerais ou a produção de fertilizantes fosfatados);
- Radionuclídeos descarregados de instalações de ciclo de combustível nuclear;
- Radionuclídeos manufacturados (produzidos e usados numa forma não selada), que poderão infiltrar-se nas reservas de água potável devido a descargas regulares, em particular, no caso de uso ou deposição industrial ou médica irregulares;
- Libertações passadas de radionuclídeos para o ambiente, incluído fontes de água.

A contribuição da água potável para a exposição total é tipicamente muito pequena e na sua maior parte devida a radionuclídeos que ocorrem naturalmente. Os radionuclídeos provenientes do combustível de ciclo nuclear, de usos medicinais e outros usos de material radioactivo podem no entanto introduzir-se nas reservas de água. A contribuição destas fontes é normalmente limitada por controlo regulamentar na fonte. (World Health Organization, 2004)

2.3.3 Efeitos na saúde induzidos por radiação através de água potável

Existem evidências, tanto em estudos com humanos como com animais, que a exposição a doses baixas ou moderadas poderá a longo prazo aumentar a incidência de cancro. Estudos animais em particular sugerem que a taxa de malformações genéticas pode ser aumentada por exposição a radiação (World Health Organization, 2004).

Não são esperados efeitos perniciosos na saúde causados pelo consumo de água potável se as concentrações de radionuclídeos forem abaixo dos níveis guia (equivalente a uma dose efectiva abaixo de 0.1 mSv/ano) (World Health Organization, 2004).

Efeitos agudos na saúde causados por radiação, que levam a reduções no hemograma e, em casos muito graves, à morte, podem ocorrer a doses muito altas de exposição de grande parte ou do corpo todo. Devido aos níveis reduzidos de radiação típicos das reservas de água potável os efeitos agudos não são normalmente um problema (World Health Organization, 2004).

2.3.4 Monitorização e avaliação de radionuclídeos dissolvidos

O processo de identificação de espécies radioactivas específicas e determinação da sua concentração requer análises sofisticadas e dispendiosas, o que normalmente não é justificado, uma vez que as concentrações de radionuclídeos são comumente muito baixas. Uma abordagem mais prática é utilizar um procedimento de rastreio, onde primeiro é determinada a radioactividade total presente na forma de radiação alfa e beta, sem considerar a identidade de radionuclídeos específicos (World Health Organization, 2004).

Os níveis de rastreio para a água para consumo humano, abaixo dos quais não é necessária mais acção, são: 0,5 Bq/L para alfa total e 1 Bq/L para beta total (World Health Organization, 2004).

A aplicação destes parâmetros é efectuada de acordo com a sequência apresentada na Figura 2.3.

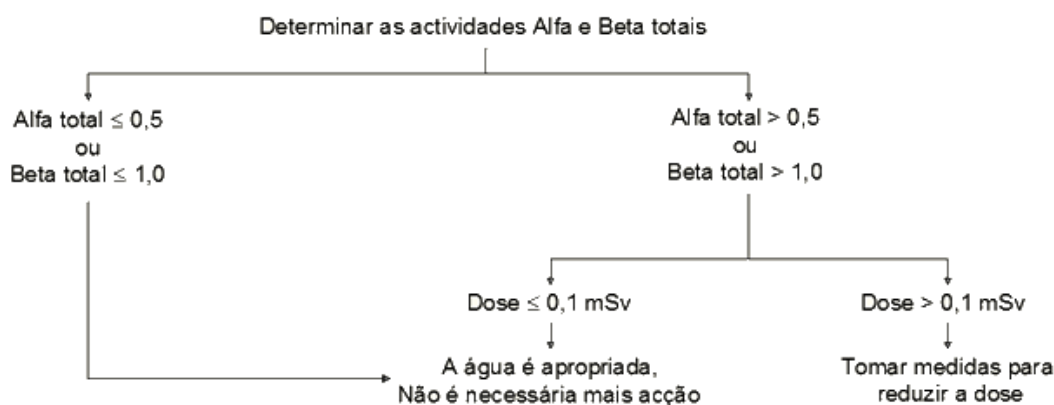


Figura 2.3 - Aplicação dos níveis de monitorização e guia de radionuclídeos na água para consumo humano propostos pela OMS (Adaptado de World Health Organization, 2004)

2.4 Legislação

Em 1998 a directiva comunitária 98/83/CE sobre a qualidade de água para consumo humano lida com requisitos microbiológicos, químicos e radioactivos e pede às autoridades públicas para organizar inspecções à água potável. No que diz respeito às medições de radioactividade, os valores paramétricos foram fixados para o trítio e para dose indicativa total. A directiva 98/83/EC declara que a dose total indicativa deve ser avaliada excluindo o trítio, ^{40}K , ^{14}C , o radão e os seus produtos de decaimento, mas incluindo todos os outros radionuclídeos da série natural de decaimento.

O decreto-lei 306/2007 de 27 de Agosto que regula a qualidade da água destinada ao consumo humano e que tem por objectivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água destinada ao consumo humano, assegurando a sua salubridade e limpeza, fixou como parâmetros indicadores os seguintes parâmetros radiológicos que se apresentam na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Parâmetros indicadores fixados no DL 306/2007

Parâmetro	Valor Paramétrico	Unidade
α -total	0,5	Bq/l
β -total	1,0	Bq/l
Trítio	50	Bq/l
Dose indicativa total	0,10	mSv/ano

2.5 Opções de não-tratamento

2.5.1 Vista geral

Os sistemas devem primeiro considerar opções de não-tratamento quando determinam a melhor opção. As opções de não-tratamento normalmente não requerem qualquer treino adicional de operadores, não produzem resíduos que poderiam causar problemas de deposição, e podem ser menos dispendiosas. Exemplos de opções de não-tratamento incluem a mistura de fontes de água, encontrar fontes de água novas ou alternativas, comprar água ou consolidar com outro sistema de água. Cada uma destas alternativas é discutida abaixo.

2.5.2 Mistura de fontes de água

A mistura de fontes de água envolve a diluição dos radionuclídeos da fonte contaminada com outra fonte (superficial, subterrânea ou água comprada) com concentrações baixas ou inexistentes de radionuclídeos. As fontes devem estar relativamente próximas para minimizar a quantidade de tubagem necessária para levar a água ao ponto de mistura. As duas fontes podem ser misturadas, por exemplo, num tanque de armazenamento, ou num adutor comum, mas as condições de mistura completa devem ser atingidas antes de a água chegar ao consumidor. A proporção de água contaminada e não-contaminada deve ser calculada para permitir um factor de segurança abaixo do nível máximo de contaminante.

O exemplo que se segue ilustra como uma mistura poderia ser usada para atingir o nível máximo de contaminante.

$$Q_d = \frac{Q_{CS} \times C_{CS} - Q_{CS} \times C_t}{C_t - C_d}$$

Onde:

Q_d = Caudal da fonte de diluição

Q_{CS} = Caudal da fonte contaminada

C_{CS} = Concentração de contaminante na fonte contaminada

C_d = Concentração de contaminante na fonte de diluição

C_t = Concentração alvo final

2.5.3 Encontrar uma nova fonte ou uma fonte alternativa

Outra opção de não tratamento é encontrar uma fonte alternativa com concentrações baixas ou nulas de radionuclídeos. Sistemas com apenas uma fonte necessitarão encontrar uma nova fonte. Sistemas que já têm várias fontes poderão ser capazes de mudar a sua fonte contaminada para uso sazonal ou de pico, e aumentar o caudal proveniente de outras fontes. Esta opção requer monitorização cuidadosa para garantir que o nível máximo de contaminante não é excedido quando a fonte contaminada está em uso.

Mudar para outra fonte poderia envolver a perfuração de um novo furo num aquífero onde os níveis de radionuclídeos são baixos, ou encontrar uma fonte de água superficial não-contaminada. Ocasionalmente, poços poderão ser avaliados para determinar se as zonas de produção de água com níveis elevados de radionuclídeos podem ser seladas, reduzindo assim a quantidade de radionuclídeos na fonte de água. Antes de mudar para outra fonte, o sistema deverá testar a fonte de água para níveis aceitáveis de radionuclídeos e outros parâmetros de qualidade de água. Uma fonte com concentração baixa de radionuclídeos pode ter concentrações mais elevadas de outros contaminantes. Alterações noutros parâmetros de qualidade de água tais como o pH, carbono orgânico total ou sólidos dissolvidos totais, podem interferir com o processo de tratamento actual e podem requerer mudanças operacionais na instalação, ou até uma nova instalação. As mudanças na qualidade da água também podem ter impactes no sistema de distribuição. A mudança para outra fonte pode ser limitada pela disponibilidade de novas fontes de água ou pelos custos de transporte até à instalação e/ou sistema de distribuição.

2.5.4 Compra de água ou consolidação

Um sistema poderá comprar água de outro sistema próximo que tenha capacidade adequada. Se isto requerer interconexão física poderá ser necessário investimento inicial em equipamentos e infraestruturas. Os parâmetros de qualidade da água comprada devem ser avaliados para garantir que as diferenças não tenham impactes no sistema de distribuição. Um sistema também pode optar por consolidar com um sistema próximo que esteja em observância com os limites regulamentares. A capacidade adequada e problemas relacionados com a qualidade da água são semelhantes aos da água comprada.

2.6 Opções de tratamento

2.6.1 Vista geral

Uma vez eliminadas as opções de não tratamento, resta avaliar tecnologias de tratamento. Para decidir que tipo de tratamento é o mais apropriado para o sistema em questão é necessária uma avaliação das características da fonte de água, tamanho do sistema e localização, procura média, opções de deposição de resíduos, e nível de habilitações dos operadores.

Os tipos de tratamento a considerar incluem a troca iónica, osmose inversa, alumina activada, coagulação/floculação, amaciamento por cal, electrodialise, filtração por óxido de manganês hidratado pré-formado, etc. Além disto, sistemas com meio ou resina de utilização única tornaram-se populares, principalmente em locais onde as opções de deposição são limitadas (Environmental Protection Agency, 2007b).

Tabela 2.4 - Aplicabilidade das várias tecnologias de tratamento para remoção de radionuclídeos

Tecnologia de tratamento	Capacidade de tratamento				Fontes de água
	Rádio	Urânio	Alfa total	Beta total	
Troca iónica	✓	✓	✓	✓	Todas as águas subterrâneas
Osmose Inversa	✓	✓	✓	✓	Águas de superfície normalmente requerendo pré-filtração
Electrodialise/ Inversão de electrodialise	✓		✓	✓	Todas as águas subterrâneas
Alumina activada		✓	✓	✓	Todas as águas subterrâneas
Coagulação / filtração		✓	✓	✓	Largo leque de qualidades de água
Óxido de manganês hidratado	✓		✓	✓	Todas as águas subterrâneas
Amaciamento por Ca(OH)_2	✓	✓	✓	✓	Todas as fontes
Filtração por Greensand de manganês (glauconite) activada	✓		✓	✓	
Tecnologias de ponto de utilização / entrada	✓	✓	✓	✓	Águas de superfície normalmente requerendo pré-filtração

2.6.2 Modificação de tratamento existente

Se as opções de não tratamento não estiverem disponíveis ou não forem práticas, o próximo passo é considerar se é possível modificar o tratamento existente para remover radionuclídeos enquanto se continua a atingir o objectivo original de tratamento. Por exemplo, se o sistema está actualmente a usar amaciamento por adição de cal, pode ser possível modificar o tratamento para remover rádio com mais eficiência. A avaliação do tratamento existente deve passar pela monitorização da água bruta, uma consideração cuidada de como outros contaminantes vão influenciar a efectividade do tratamento, níveis de contaminantes na água tratada (incluindo radionuclídeos) e opções de deposição.

Se as opções de não-tratamento não estiveram disponíveis ou não forem economicamente viáveis e a modificação do sistema existente não for possível, o próximo passo é avaliar as tecnologias de tratamento.

2.6.3 Troca iónica

2.6.3.1 Descrição

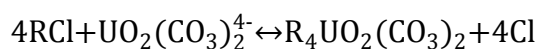
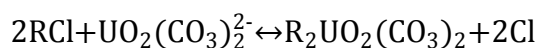
Num processo de tratamento por troca iónica a água é passada através de uma resina que contém iões permutáveis. Os iões com mais afinidade para a resina desalojam os iões com menos afinidade e assim são removidos da água. Existem dois tipos de troca iónica – troca aniónica e troca catiónica. A troca aniónica geralmente permuta o ião cloro por outros contaminantes, como o urânio. A troca catiónica geralmente permuta o ião sódio ou potássio por contaminantes catiónicos, tal como o rádio. Existem resinas mistas com troca aniónica e catiónica adequadas para sistemas que precisem remover tanto rádio como urânio.

2.6.3.2 Aplicação ao urânio

Tanto as resinas de troca aniónica como as de troca catiónica já foram utilizadas para a remoção de urânio (Sengupta, 1995). A decisão sobre qual o tipo de resina a utilizar depende do pH uma vez que este determina a carga apresentada pelos complexos de urânio presente

na água (ver Figura 2.1). Na gama de pH típica da água para consumo humano a performance das resinas de troca aniónica fazem deste tipo o mais adequado, uma vez que nesta gama de pH predominam os complexos de urânio com carga negativa (Sengupta, 1995).

Num processo típico de troca iónica, a água contaminada com urânio é passada por um leito de resina aniónica fortemente básica (AFB) na forma cloreto. As reacções de troca entre os compostos de urânio e as resinas podem ser expressas como:



onde R representa um sítio activo de troca aniónica na resina. Durante a exaustão, os complexos uranilo-carbonato predominantes no afluente são removidos mediante substituição por Cl^- nos sítios activos da resina devido à sua maior afinidade para as resinas. Quando está saturada a resina AFB é regenerada com 1 - 6 N NaCl, e as reacções de exaustão são revertidas (Sengupta, 1995).

As resinas AFB apresentam uma enorme capacidade de remoção de urânio devido a grande afinidade do $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ para a resina. Num estudo em Chimney Hill referência, uma coluna AFB à escala piloto foi operada continuamente por 478 dias com uma produção total de 302000 volumes de leito numa gama de pH de 7,6 a 8,2. A água afluente continha 120 $\mu\text{g/L}$ de urânio e 0,925 Bq/L de rádio. Mesmo após 300000 volumes de leito, a concentração de urânio do efluente era ainda abaixo de 6 $\mu\text{g/L}$, exibindo assim uma eficiência de 95%. Antes de 260000 volumes de leito, a fuga de urânio foi inferior a 1 $\mu\text{g/L}$, isto corresponde a uma eficiência de 99% (Sengupta, 1995).

Apesar das resinas AFB exibirem uma enorme capacidade para remover urânio, a eficiência de remoção e capacidade da resina são influenciadas pelos parâmetros usuais, incluindo o pH e concentrações afluentes de urânio, sulfato, cloreto, e possivelmente bicarbonato que deverá estar presente, no mínimo, em concentrações vestigiais para fornecer carbonato para os complexos uranilo (Sengupta, 1995).

Numa simulação feita pelos autores do estudo de Chimney Hill utilizando o programa *Equilibrium Multicomponent Chromatography Program* foi estimado que a substituição dos equivalentes de cloreto pelos mesmos equivalentes de sulfato reduziria o número de volumes de leito até ao ponto de fuga de 340000 para 135000, uma diminuição de 60,3%. O resultado da simulação é apresentado na Figura 2.4 (Sengupta, 1995).

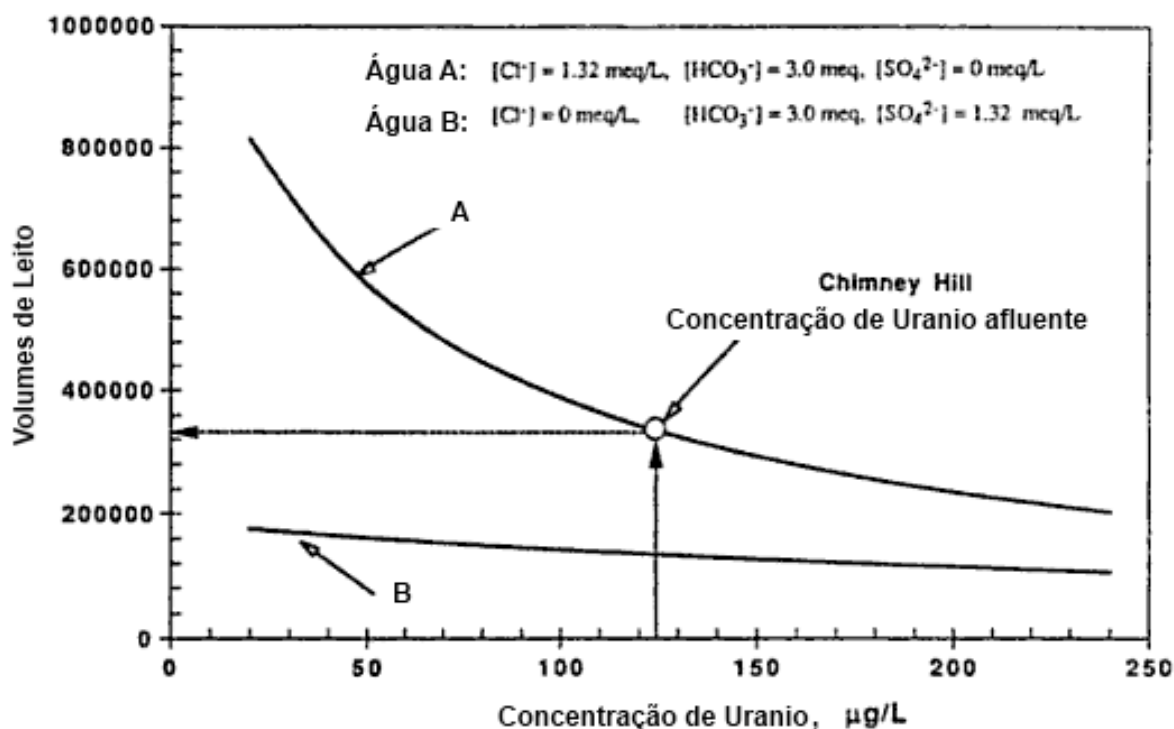


Figura 2.4 - Cálculo de volumes de leito tratados com uma resina AFB antes da fuga de urânio a várias concentrações afluentes de urânio, cloreto e sulfato (Sengupta, 1995)

2.6.3.3 Aplicação ao rádio

Devido ao seu grande tamanho e por ser não hidrolisável, o rádio, um ião bivalente, é facilmente removido da água por troca iónica, mesmo quando estão presentes iões competitivos como o bário e o cálcio. Nos processos de troca iónica que utilizam resinas sintéticas, o rádio, o maior ião não hidratado, é que o apresenta mais afinidade dos metais

alcalino-terrosos, que apresentam a seguinte ordem de preferência: $Ra^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Foram efectuados testes de laboratório e à escala real extensivos na aplicabilidade da troca iónica para a remoção de rádio, dureza e bário. Estes testes avaliaram resinas fortemente e fracamente ácidas nas formas cálcio, sódio e hidrogénio. Um processo de troca catiónica por cálcio para a remoção de rádio e bário em que a dureza da água bruta se manteve inalterada, foi demonstrado com sucesso (Sengupta, 1995).

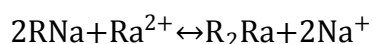
Estudos de exaustão-regeneração com uma variedade de resinas mostraram que uma resina catiónica fortemente ácida (CFA) tipo gel padrão é a mais adequada para a operação cíclica (Subramonian et al., 1990).

Concentrações significativas de rádio no efluente são apenas observadas quando as resinas foram usadas para além do ponto de fuga de dureza (entre 300 a 360 volumes de leito) (Subramonian et al., 1990).

Um estudo dos factores que afectam a eluição concluiu que o uso de doses muito altas de regenerante (até 20 vezes a estequiométrica) poderia desorver 75 a 90% do rádio, no entanto, o uso excessivo de regenerante, quando comparado com as dosagens normais de 2 a 3 vezes a estequiométrica, não seria económico sem a incorporação de técnicas de reutilização de regenerante (Subramonian et al., 1990).

Normalmente a remoção de dureza é tão eficiente que se torna necessário misturar a água tratada com um bypass de água bruta de modo a introduzir a dureza desejável. Este procedimento também introduz rádio, logo é necessário ter em conta a sua concentração.

No processo de amaciamento por troca iónica de sódio, a água é passada por uma resina CFA na forma sódica (RNa), e os e os iões de dureza polivalentes são trocados por sódio de acordo com a seguinte reacção:



onde R representa um sitio activo na resina. Na exaustão, que ocorre no ponto de fuga de dureza ou do rádio, dependendo de como o sistema é operado, a maior parte dos sítios activos estão ocupados por cálcio ou magnésio, uma vez que estes são os catiões

predominantes na água afluyente. A regeneração é conseguida através da inversão da reacção, utilizando sal em excesso (Sengupta, 1995).

As CFA na forma cálcica podem ser usadas para remoção de rádio e bário quando não é necessário o amaciamento simultâneo. Neste processo 1 a 2 M de CaCl_2 é usado como regenerante. A regeneração processa-se em contracorrente durante um período longo (60 minutos) sendo este o método preferido de operação. Com regeneração contracorrente, deve ser garantida a não-mistura da resina exausta, caso contrário, haverá fuga séria e imediata no próximo ciclo. A regeneração co-corrente com CaCl_2 resultou numa fuga imediata de rádio. Esta foi atribuída ao facto de o cálcio substituir perto da saída do leito de resina. Uma desvantagem da troca iónica por cálcio é que o CaCl_2 é três vezes mais dispendioso do que o NaCl usado para regenerar resinas operadas na forma sódica. E ainda, a aparente inevitável fuga de rádio significa que não é possível misturar a água tratada com a bruta para baixar os custos de operação (Sengupta, 1995).

2.6.3.4 Remoção simultânea de urânio e rádio

Apesar do urânio e o rádio serem elementos raros na crosta terrestre, estes são normalmente encontrados em grande proximidade uma vez que o ^{238}U , ^{234}U e ^{226}Ra estão na mesma cadeia de decaimento radioactivo natural. Estes radionuclídeos são encontrados juntos ou individualmente dependendo da solubilidade de cada um e da geoquímica local. A remoção simultânea de rádio e urânio consiste numa pequena modificação do processo de amaciamento por troca iónica, em que uma quantidade adequada de resina AFB é adicionada, e que é regenerada como habitual com NaCl (Sengupta, 1995).

Os leitos mistos geralmente produzem menos fuga de rádio e urânio do que os leitos estratificados em operação cíclica em co-corrente. Um leito misto com 10% de resina AFB e 90% de resina CFA tem uma eficiência aceitável como um processo de amaciamento modificado para a remoção de rádio e urânio (Sengupta, 1995).

2.6.3.5 Benefícios

A troca iónica pode remover até 99% do rádio, urânio, alfa total e beta total, dependendo da resina, pH e iões competitivos. As resinas de troca iónica são regeneradas por uma série de etapas, incluído descompressão, regeneração e lavagem. As colunas de troca iónica têm geralmente uma capacidade de serviço de 300 a 360 vezes o volume de leito para o rádio, em função da dureza da água, e de 100000 a 300000 vezes o volume de leito para o urânio. (Environmental Protection Agency, 2007b)

As colunas de troca iónica podem ser automatizadas para requererem atenção mínima por parte dos operadores fazendo delas uma escolha apropriada para pequenos sistemas. Estas também podem ser utilizadas como dispositivos ponto de utilização/entrada. As colunas de troca iónica também podem remover outros contaminantes. A alcalinidade, os nitratos e o arsénico são removidos por troca aniónica enquanto a troca catiónica remove cálcio, magnésio, ferro e manganês (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.6 Limitações

Para a troca iónica funcionar o contaminante deverá encontrar-se na correspondente forma iónica e ter uma afinidade maior do que o ião trocado. A competição por parte de outros iões, como os sulfatos ou a dureza, podem reduzir a capacidade de serviço da resina para o radionuclídeo alvo.

Com a troca iónica, um ião com maior afinidade pode causar um efeito chamado pico cromatográfico de um ião com menos afinidade. Um pico cromatográfico faz com que um ião com menos afinidade saia da coluna a uma concentração maior do que a afluente. Isto ocorre se a coluna não for regenerada na altura certa. Os efeitos do pico cromatográfico ou de pH baixo em troca aniónica podem ser minimizados pela operação de duas ou mais colunas em paralelo. As colunas podem ser operadas com os respectivos ciclos fora de fase, assim qualquer fuga de contaminantes de uma coluna será diluída com os caudais tratados de outras colunas (Environmental Protection Agency, 2007b).

As resinas aniónicas podem ser danificadas por oxidantes como o cloro. Se a pré-oxidação não pode ser evitada o oxidante deve ser doseado de maneira a que reste muito pouco quando entra na coluna de troca (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.7 Outras considerações

A obstrução da coluna também é uma preocupação no processo de troca iónica. Partículas e metais no afluente podem obstruir o meio ou precipitar e bloquear centros de troca. Pré-filtração ou pré-tratamento podem ajudar a remover agentes obstrutivos preservando assim a coluna, no entanto, o processo de pré-tratamento pode também remover radionuclídeos causando um problema de deposição. A troca aniónica pode reduzir a alcalinidade da água, poderá assim ser necessário voltar a aumentá-la com recurso a reagentes (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.8 Considerações de deposição

Apesar de as resinas poderem ser regeneradas o processo produz soluções com concentrações elevadas de contaminantes removidos e do sal regenerante. Os resíduos do tratamento por troca iónica incluem água de descompressão, regeneração e lavagem, e resinas saturadas. As opções de deposição de líquidos incluem descarga directa, descarga para um sistema de esgotos, descarga para uma ETAR ou deposição num poço de injeção subterrânea. A resina antiga terá de ser depositada num aterro de classe apropriada. Os radionuclídeos podem ficar tão concentrados que necessitem de processos de deposição de manuseamento especiais. Os sistemas podem utilizar meio descartável e utilizar a resina até à exaustão (em vez de a regenerar), especialmente se a deposição de resíduos líquidos para uma ETAR não for uma opção disponível (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.4 Osmose inversa

2.6.4.1 Descrição

A osmose inversa é um processo de separação por membrana sobre pressão. A água é forçada a passar através de uma membrana com pequenos poros a pressões de 150 a 1000 psi, quaisquer moléculas maiores do que os poros são rejeitadas, assim como uma parte significativa da água. A água tratada é recolhida no outro lado da membrana. Este processo pode atingir eficiências de remoção de 99% de urânio (Huxstep, 1988) e de rádio (Sengupta, 1995). Estes níveis de eficiência são esperados uma vez que as membranas de osmose inversa rejeitam os iões com base no seu tamanho e carga.

2.6.4.2 Benefícios

A osmose inversa pode remover até 99% do rádio, urânio, alfa total, partículas beta e emissores de fotões e também outros contaminantes (tais como arsénico, nitrato, e microrganismos). A osmose inversa pode ser automatizada e compacta tornando-a apropriada para sistemas de pequena dimensão (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.4.3 Limitações

Uma falha na membrana pode permitir a passagem de contaminantes para a água tratada. Por esta razão os sistemas terão de executar testes de integridade das membranas. Métodos directos medem a integridade da membrana e o seu encaixe através de perdas de pressão ou por marcadores; estes métodos requerem que a unidade esteja fora de serviço. Métodos indirectos podem ser utilizados enquanto a unidade está em funcionamento. Estes métodos envolvem a medição contínua de parâmetros no efluente tais como os sólidos dissolvidos totais e turvação. Mesmo quando medições indirectas são efectuadas continuamente os testes de integridade directos devem ser efectuados periodicamente. Devido à necessidade de efectuar os testes de integridade e da manutenção de parâmetros de operação como a pressão, a osmose inversa requer algum treino avançado dos operadores (Environmental Protection Agency, 2007b).

A alta pressão que é requerida para a osmose inversa implica maiores custos de energia e de capital para as unidades de membrana. Isto pode ser significativo quando comparado com

outras tecnologias, o que faz da osmose inversa uma das tecnologias de tratamento mais dispendiosas. Além disso, as unidades de osmose inversa perdem uma grande quantidade do afluente para os rejeitados (entre 10 e 70 por cento dependendo de factores como a perda de pressão e tamanho dos poros). Isto pode ser mitigado com o tratamento da água rejeitada, no entanto, esta opção pode aumentar a concentração de radionuclídeos nos resíduos (Environmental Protection Agency, 2007b).

Outra questão significativa com a osmose inversa é a colmatação da membrana. Os componentes da dureza como o cálcio e o magnésio podem precipitar o que reduz a eficiência da membrana. Os colóides e bactérias também podem obstruir as membranas. A obstrução da membrana vai aumentar a perda de pressão, diminuindo assim a vida útil da membrana e aumentando os custos de energia. Algum tipo de pré-tratamento é geralmente necessário. O pré-tratamento depende das espécies presentes capazes de causar obstrução na membrana (Environmental Protection Agency, 2007b).

Alguns tipos de membranas também podem ser danificados por cloro; se a membrana for sensível ao cloro, a cloragem deve ser feita a jusante ou então deve ser a água a tratar deverá ser desclorada antes da unidade de osmose inversa (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.4.4 Outras considerações

Uma vez que a osmose inversa remove os contaminantes de forma tão efectiva esta pode reduzir significativamente a alcalinidade da água tratada. Isto pode diminuir o pH e aumentar a agressividade da água. A água tratada poderá necessitar de ter o efectuar ajustes de pH e de alcalinidade. Estas acções podem causar vários problemas no sistema de distribuição tais como níveis elevados de chumbo e cobre.

A osmose inversa não remove contaminantes gasosos tais como o dióxido de carbono e radão (Environmental Protection Agency, 2007b).

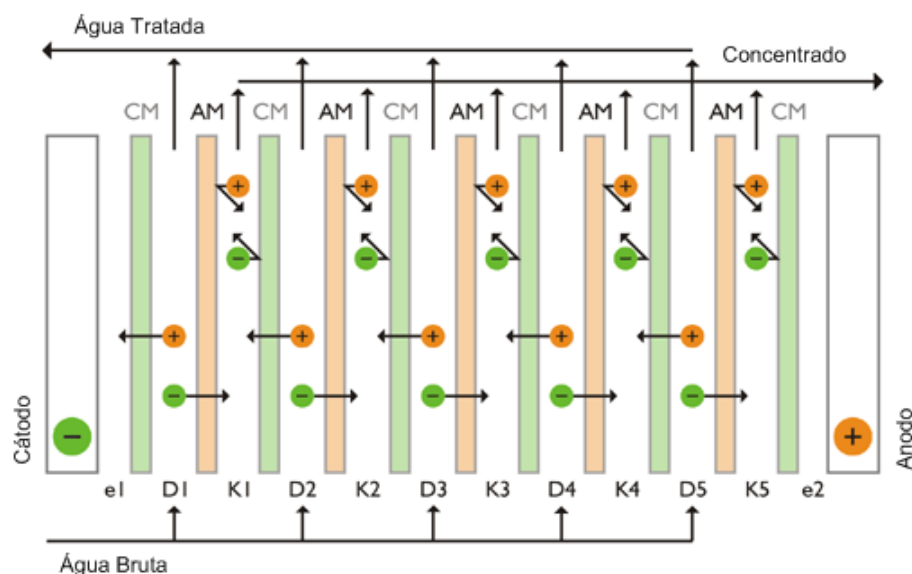
2.6.4.5 Considerações de deposição

Os resíduos de tratamento gerados pela osmose inversa incluem concentrado líquido e membranas utilizadas. As opções de deposição de líquidos incluem descarga directa, descarga

para um sistema de esgotos, descarga para uma ETAR ou deposição num poço de injeção subterrânea. As membranas utilizadas terão de ser depositadas num aterro de classe adequada. A concentração de radionuclídeos no resíduo líquido pode limitar as opções de deposição. Esta concentração depende da eficiência da unidade de osmose inversa (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.1 Electrodialise / inversão de electrodialise

A electrodialise (ED) é uma técnica de dessalinização utilizada para tratar água salobra para consumo humano ou para dessalinizar e concentrar efluentes para reutilização. É um processo de separação electroquímico em que os iões são conduzidos através de membranas aniónica e catiónicamente selectivas de uma solução menos concentrada para uma mais concentrada como resultado do fluxo de corrente eléctrica directa. A Figura 2.5 demonstra o funcionamento de uma célula de ED. O processo de inversão de electrodialise (IED) é um refinamento do processo de ED, no qual os canais de depleção e de concentração são trocados e a polaridade dos eléctrodos é invertida tipicamente quatro vezes por hora de modo a limpar as membranas de iões acumulados minimizando a obstrução das mesmas (Sengupta, 1995).



CM – membrana de troca catiónica, D – câmara de permeado, e1 e e2 – câmaras dos eléctrodos, AM – membrana de troca aniônica, K – câmara de concentrado.

Figura 2.5 - Esquema de funcionamento de uma célula de ED (<http://www.mega.cz/electrodialysis.html>)

Um estudo de campo em Chimney Hill, Texas demonstrou a eficiência da remoção de urânio por ED. Este processo exibiu uma eficiência > 95% de remoção de urânio com uma taxa de recuperação de 80% quando tratava um afluente que continha 120 µg/L de urânio durante um teste contínuo de 28 dias. No entanto o rejeitado tinha uma concentração de urânio inesperadamente baixa. Estudos posteriores revelaram que o urânio não é principalmente removido pelo transporte iónico típico do processo de ED. Uma grande quantidade de urânio (83% do urânio removido) foi acumulada nas membranas aniónicas de ED (Sengupta, 1995). Assim conclui-se que este processo não é adequado para a remoção de urânio.

No mesmo estudo de campo foi demonstrado que uma eficiência de remoção de rádio > 90% pode ser obtida por ED. Com uma recuperação de 80%, a concentração de rádio no rejeitado era cerca de cinco vezes a concentração do afluente. Isto indica que, ao contrário do urânio que se acumula nas membranas, o rádio participa no transporte iónico e não se acumula nas membranas catiónicas (Sengupta, 1995).

Esta tecnologia foi identificada pela EPA como uma Small System Compliance Technology para o rádio, e pode também remover arsénico, nitrato, perclorato, e dureza.

2.6.1.1 Benefícios

Estas unidades podem ser automatizadas e apenas requerem monitorização dos parâmetros operacionais e manutenção periódica. A electrodiálise / inversão de electrodiálise pode ser uma alternativa eficaz para sistemas pequenos com contaminantes múltiplos.

2.6.1.2 Limitações

Os custos associados a estes sistemas são relativamente altos quando comparado com outros sistemas de tratamento de radionuclídeos. Os custos de capital são elevados e os custos de operação são aumentados pela necessidade de lavagens ácidas e custos de deposição. O rejeitado das membranas irá conter concentrações elevadas de radionuclídeos e outros contaminantes.

2.6.1.3 Considerações de deposição

Os resíduos de tratamento gerados pela ED incluem concentrado líquido e membranas utilizadas. As opções de deposição de líquidos incluem descarga directa, descarga para um sistema de esgotos, descarga para uma ETAR ou deposição num poço de injeção subterrânea.

2.6.2 Alumina Activada

2.6.2.1 Descrição

A alumina activada (AA) é um meio de alumínio poroso e granular para adsorver iões da solução. O meio de AA pode ser regenerado através de uma série de lavagens ou pode ser substituído quando fica saturado.

Um teste à escala piloto conduzido no *Drinking Water Research Division Lab* na EPA mostrou que apesar da alumina activada conseguir remover 99% do urânio da água afluenta contendo 273-432 µg/L deste, esta apenas conseguiu tratar entre 1600 e 2000 volumes de leito durante os seis ciclos do teste (Sorg, 1988).

Na Figura 2.6 é apresentado um esquema de tratamento utilizando uma coluna de alumina activada.

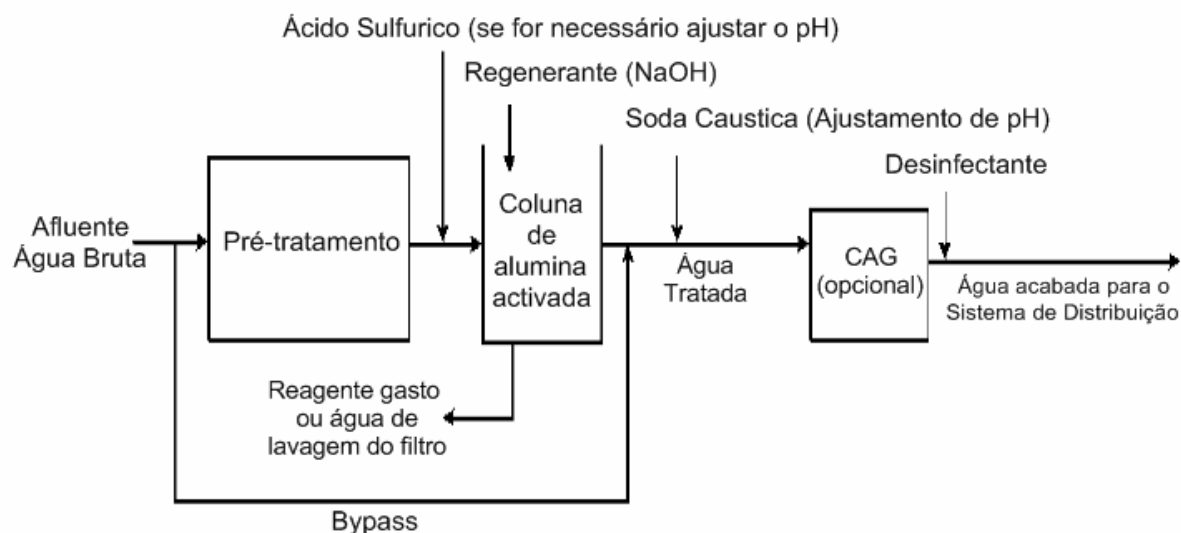


Figura 2.6 - Tratamento por alumina activada (Adaptado de Environmental Protection Agency, 2007a)

2.6.2.2 Benefícios

A AA pode remover até 99% de urânio, dependendo do pH e das concentrações dos iões concorrentes. Esta também é efectiva na remoção de outros iões como o arsenato, fluoreto, sulfato e selenato. Os sólidos dissolvidos totais e os sulfatos têm menos efeito na AA quando comparados com outras tecnologias de adsorção (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.2.3 Limitações

A remoção de vários contaminantes pode diminuir os tempos de funcionamento, e a regeneração pode reduzir a eficiência do meio (uma fracção do meio é perdido com cada regeneração). Podem existir dificuldades em otimizar a remoção para vários contaminantes. Por exemplo, a remoção de arsénico através de AA tem um óptimo com o pH entre 5 e 6. No entanto a este pH o urânio é uma molécula neutra que não pode ser removida eficazmente. Uma vez que a tecnologia é muito dependente do pH, o manuseamento de químicos para ajuste do pH e para a regeneração do meio exige operadores com grande especialização (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.2.4 Outras considerações

Pode ser necessário pré-tratamento para remover certos iões (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.2.5 Considerações de deposição

Os resíduos de tratamento por AA podem incluir água de descompressão, de regeneração, de lavagem, de neutralização ácida e meio saturado/ineficaz. As opções de deposição de líquidos incluem descarga para uma ETAR ou deposição num poço de injeção subterrânea. A descarga directa não é normalmente uma opção devido aos sólidos dissolvidos totais e a alta concentração de radionuclídeos. Apesar da regeneração diminuir os custos de operação, alguns sistemas mais pequenos podem optar pela rejeição do meio saturado para evitar o manuseamento de soluções ácidas e cáusticas. Podem ser necessários procedimentos de deposição especiais para o meio que não foi regenerado (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3 Coagulação-Filtração

2.6.3.1 Descrição

A coagulação - filtração é um dos processos mais utilizados pelos sistemas maiores para remover partículas e turvação das águas superficiais. Um coagulante (normalmente sais de ferro ou alumínio com materiais poliméricos) é adicionado e misturado com o afluente. As partículas maiores formadas pela coagulação são depois removidas por decantação e filtração. Na Figura 2.7 é apresentado um esquema de tratamento por coagulação-filtração.

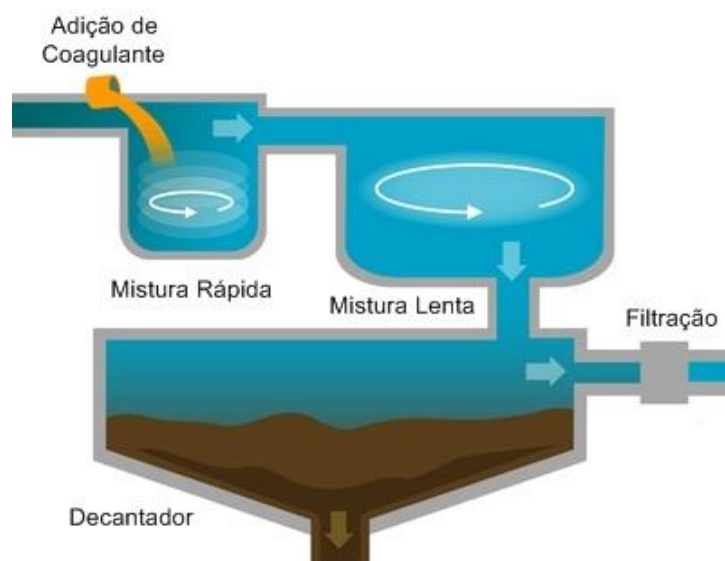


Figura 2.7 - Tratamento por coagulação-filtração (adaptado de <http://www.ramezanitrading.com/serv01.htm>)

Resultados de testes de laboratório de coagulação-filtração convencional para a remoção de urânio demonstram que esta é independente da dose de coagulante utilizada. No entanto o pH a que decorreu o processo de coagulação revelou ser um factor decisivo na eficiência de eliminação de urânio (Baeza et al., 2006).

Num ensaio laboratorial em água com uma concentração de 83 µg/L de urânio o processo de coagulação convencional com 25mg/L de sulfato de alumínio ou sulfato férrico pode remover mais de 85% do urânio a pH 6 e a pH 10. A outros pH no intervalo entre o 4 e 12 a remoção foi muito inferior. A remoção a pH 10 foi atribuída a atracção do complexo UO_2CO_3^0 sem carga, pela superfície relativamente sem carga da superfície do oxihidróxido de ferro ou alumínio. A pH 10, foi concluído que a concentração de carbonatos foi diminuída pela precipitação de CaCO_3 , assim o complexo $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ positivamente carregado é atraído para a superfície positivamente carregada do coagulante (Sengupta, 1995) .

No entanto um estudo de 20 instalações concluiu que o tratamento de coagulação tradicional não é eficaz para águas brutas quando as concentrações de urânio se encontram no intervalo de 0,01 a 16 µg/L (Sorg, 1988).

Com o sulfato férrico como coagulante, a maior remoção de urânio conseguida foi cerca de 80%, com uma dose de 10 mg/L ou mais a pH 10 e com 20 mg/L ou mais a pH 6. A outros pH

testados (4 e 8), a eficiência de remoção foi apenas entre 18 e 44%, mesmo com uma dose de até 25 mg/L (Sengupta, 1995).

2.6.3.2 Benefícios

A coagulação - filtração foi identificada como Melhor Técnica Disponível pela EPA para o urânio, ao pH de 10 e pode também remover arsénico, ferro e manganês. Pode também ser uma opção atractiva para sistemas que já têm um sistema de filtração implementado (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.3 Limitações

A coagulação - filtração geralmente não é eficaz para a remoção de rádio, e a eficiência de remoção de urânio depende dos parâmetros de qualidade de água, especialmente o pH. Enquanto a remoção de urânio é mais eficiente a pH elevado, a remoção de turvação não. A níveis de pH tipicamente usados nas ETA as eficiências de remoção são geralmente entre 50 a 80 por cento. Para sistemas que não têm filtração existente os custos em capital e nível de habilitações dos operadores podem tornar o processo pouco atractivo (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.4 Outras Considerações

Escolher o coagulante mais adequado requer a compreensão das características da fonte de água, especialmente do pH. A coagulação - filtração remove urânio a pH 10, mas a este pH, a remoção de arsénico não é prática. Os sais de alumínio não são eficientes e é necessária uma grande quantidade de sais de ferro. Esta tecnologia provavelmente apenas irá ser considerada para água de superfície e existem poucas fontes de água superficial com urânio. A escolha de coagulante vai afectar as características dos resíduos produzidos (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.5 Considerações de deposição

Os resíduos de tratamento gerados pela coagulação - filtração incluem água de lavagem, lamas, e meio de filtração velho/ineficaz. As opções de deposição líquidas podem incluir a descarga para uma ETAR ou deposição para um poço de injeção subterrânea. A descarga

directa pode ser possível se a água de lavagem puder ser misturada para reduzir as concentrações de radionuclídeos e de sólidos totais dissolvidos. O meio de filtração pode ser deposto num aterro de classe apropriada (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.4 Adição de óxido de manganês hidratado pré-formado

2.6.4.1 Descrição

Esta técnica de filtração adiciona um óxido de manganês pré-formado à água para adsorver rádio que é posteriormente removido por filtração. A adição de óxido de manganês hidratado pré-formado pode remover até 90% do rádio. Esta pode ser uma boa opção para sistemas com filtração existente e que podem adicionar facilmente óxido de manganês hidratado. Na Figura 2.8 é apresentado um esquema de tratamento por adição de óxido de manganês hidratado pré-formado.

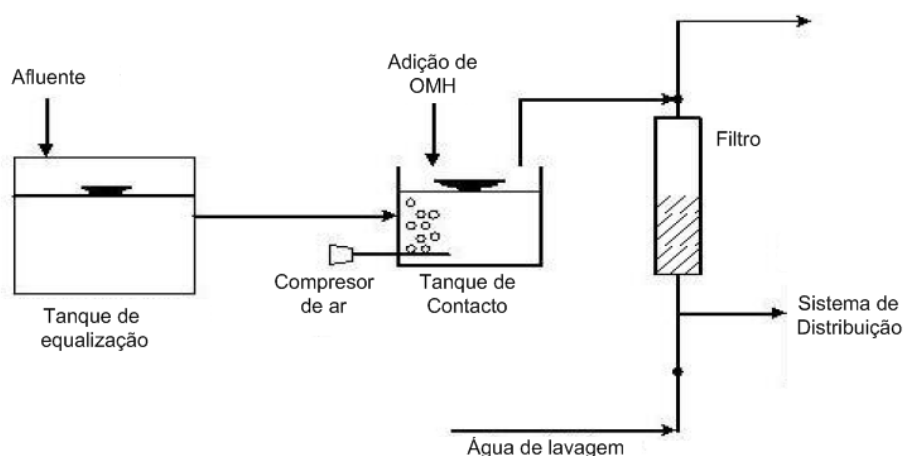


Figura 2.8 - Tratamento por adição de óxido de manganês hidratado pré-formado (Adaptado de Environmental Protection Agency, 2007a)

Em 1990, o Bellevue Sanitary District Number 1 em Brown Conty, Wisconsin, EUA, conduziu um estudo piloto para a remoção de Ra em que com uma dosagem de 0,5 mg/L de óxido de manganês hidratado seguida de uma filtração por *greensand* baixou os níveis de rádio de 3 poços, de 14,6 pCi/L, 15,4 pCi/L, e 21,3 pCi/L, para níveis abaixo de 5 pCi/L. (Qureshi and Nelson, 2003)

2.6.4.2 Benefícios

Além de remover rádio, o óxido de manganês hidratado pré-formado também remove arsénico.

2.6.4.3 Limitações

O óxido de manganês hidratado deve ser doseado cuidadosamente uma vez que se for demasiado irá colmatar o filtro e se for pouco a remoção não será eficaz.

2.6.4.4 Outras considerações

Esta pode ser uma boa opção para sistemas com filtração existente e que podem adicionar facilmente óxido de manganês hidratado. Apesar do arsénico também poder ser removido utilizando esta tecnologia, os parâmetros de qualidade de água óptimos vão diferir ligeiramente entre o arsénico e o rádio. Níveis mais altos de dureza vão melhorar a remoção de arsénico enquanto níveis elevados de ferro podem competir com o rádio por sítios de adsorção e reduzir a sua remoção. Na presença de níveis de ferro elevados a sua remoção pode ser necessária antes da adição de óxido de manganês hidratado (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.4.5 Deposição

Os resíduos de tratamento gerados pela filtração por óxido de manganês hidratado pré-formado incluem água de lavagem, lamas, e meio de filtração velho/ineficaz. As opções de deposição líquidas podem incluir a descarga para uma ETAR ou deposição para um poço de injeção subterrânea. A descarga directa pode ser possível se a água de lavagem puder ser misturada para reduzir as concentrações de radionuclídeos e de sólidos totais dissolvidos. O meio de filtração pode ser depositado num aterro de classe apropriada (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.5 Amaciamento por adição de cal

2.6.5.1 Descrição

O amaciamento por cal é um processo onde é adicionada cal hidratada ou cal viva para elevar o pH e precipitar cálcio. No amaciamento reforçado, o pH é ainda mais elevado num segundo estágio, até pelo menos 10,6 para também remover magnésio.

Testes de laboratório que utilizaram amaciamento por adição de cal para remover urânio revelaram que com a adição de 50 a 250 mg/L de cal para elevar o pH até 11,5, 85 a 90% do urânio é removido. Quando é apenas usada cal, é encontrada pouca diferença na remoção de urânio no intervalo de pH de 10,6 a 11,5. No entanto, a presença de magnésio afectou a sensibilidade ao pH da remoção de urânio. Foi reportado que, a pH 9,8 a 10,6, a presença de $MgCO_3$ reduziu a eficiência da cal na remoção de urânio, enquanto que a valores de pH mais altos (>10,6), a remoção de urânio aumentou com o incremento da dose de $MgCO_3$. Na gama de pH de 8,5 a 10,6, os precipitados de carbonato de cálcio e magnésio apenas removeram cerca de 10 a 30% do urânio. Acima de pH 10,6, a combinação de cal e $MgCO_3$ melhorou a remoção de urânio ao nível de 93 a 99%. Foi então concluído que os precipitados de $Mg(OH)_2$ que existem a pH superiores a 10,5 desempenham um grande papel positivo na remoção de urânio durante o amaciamento por adição de cal (Sengupta, 1995).

O amaciamento por adição de cal é um processo com eficiência provada na remoção de rádio. A eficiência de remoção de rádio aumenta com o incremento do pH. Desde que o pH seja mantido na gama normal de 9,5 a 11,0, podem ser esperadas eficiências de remoção de rádio na ordem de 75 a 95% (Sengupta, 1995).

Nos processos convencionais a remoção de rádio é apenas um adjunto aos métodos de amaciamento tradicionais, estes não foram optimizados para a remoção de rádio. Geralmente o amaciamento por adição de cal é um processo relativamente complicado levado a cabo em grandes reactores – decantadores, estes não são adequados ao modo de operação com paragens frequentes e recomeços que se pratica nos pequenos sistemas onde existem os problemas com rádio. Problemas adicionais resultam da baixa alcalinidade da água produzida e da produção de grandes volumes de lamas contaminadas com rádio e urânio (Sengupta, 1995).

2.6.5.2 Benefícios

O amaciamento convencional em estágio único pode remover entre 50 a 80 por cento do rádio. O amaciamento reforçado pode remover até 90% de rádio e urânio e também pode remover arsênico, ferro e manganês.

2.6.5.3 Limitações

O pH deve ser maior que 10,6 e deve estar presente magnésio suficiente (ou ser adicionado) para uma remoção eficaz de urânio.

O amaciamento reforçado é uma tecnologia relativamente dispendiosa e requer monitorização cuidada e conhecimentos de química para garantir uma operação adequada.

Mais adequado para sistemas de grande dimensão.

2.6.5.4 Outras considerações

Uma vez que o amaciamento remove dureza e alcalinidade, a água pode tornar-se agressiva. Assim, pode tornar-se necessário adicionar materiais inibidores de corrosão à água tratada para proteger o sistema de distribuição e evitar problemas com as concentrações de cobre e chumbo (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.5.5 Considerações de deposição

Os resíduos de tratamento gerados no processo de amaciamento por cal incluem água de lavagem, lamas, e meio de filtração velho/ineficaz. A concentração de radionuclídeos nestes resíduos pode restringir as opções de deposição (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.1 Filtração por *Greensand* activada (glauconite)

2.6.1.1 Descrição

Greensand é um mineral que ocorre naturalmente (também chamado glauconite) utilizado como um meio de permuta iónica. A glauconite é activada adicionando manganês(II) solúvel, e tratando depois com permanganato. Permanganato é utilizado na regeneração de

greensand activada com óxido de manganês, esta é frequentemente utilizada na remoção de ferro, manganês, e sulfato em sistemas de tratamento de água subterrânea (Pedersen III, 2001). Este meio também pode remover rádio.

O permanganato oxida o manganês presente na matriz a óxido de manganês e forma a superfície com dióxido de manganês (Pedersen III, 2001).

A remoção de rádio ocorre como resultado da adsorção ao dióxido de manganês (hidratado) presente no filtro. Uma vez que o dióxido de manganês é um produto típico da oxidação por permanganato, é importante usá-lo para activar o filtro de *greensand* (Pedersen III, 2001).

Tanto a dureza como o pH podem afectar a performance da *greensand*. Os iões de ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), e outros iões polivalentes podem competir pelos sítios activos de MnO_2 no filtro e limitar a remoção de rádio. A adsorção de rádio é função do pH, é observada uma melhoria na remoção à medida que o pH aumenta de aproximadamente 5 para 9 (Pedersen III, 2001).

Um conjunto de testes piloto de filtração $\text{KMnO}_4/\text{Greensand}$ foi conduzido pela *Carus Chemical Co.* que utilizou o fornecimento de água de uma comunidade do Midwest americano para estudar as eficiências de remoção de rádio. Tanto o modo de regeneração contínua como o de regeneração intermitente foram utilizados (Pedersen III, 2001).

A filtração por *greensand* foi eficaz na remoção de rádio, as eficiências médias durante os testes em regeneração contínua e regeneração intermitente foram 85 e 83 por cento respectivamente (Pedersen III, 2001).

Na Figura 2.9 está representado um sistema de filtração por *greensand* activada.



Figura 2.9 - Sistema de filtração por *greensand* activada (Adaptado de Environmental Protection Agency, 2007a)

2.6.1.2 Benefícios

A eficiência média varia entre 85 a 83% dependendo se a regeneração é efectuada contínua ou intermitentemente.

2.6.1.3 Limitações

Este sistema é afectado por variações de dureza e pH. O ferro e manganês e outros iões polivalentes competem com o rádio pelos sítios activos no filtro de glauconite.

A eficiência do processo diminui com um rácio Mn para Fe, com uma carga superficial mais alta e com um volume de leito mais baixo (Qureshi and Nelson, 2003).

2.6.2 Tecnologias de ponto de utilização/ponto de entrada

2.6.2.1 Descrição

Os dispositivos de ponto de utilização/entrada são desenhados para tratar pequenas quantidades de água para uso doméstico. Os dispositivos de ponto de utilização podem ficar em cima da bancada ou ser instalados debaixo do balcão e são ligados a uma torneira. Os dispositivos de pontos de entrada são instalados na linha de água que entra no edifício e trata toda a água utilizada. Para a remoção de radionuclídeos podem ser utilizados nestes dispositivos os processos de osmose inversa e de troca iónica.

2.6.2.2 Benefícios

A osmose inversa de ponto de utilização pode reduzir a actividade alfa total através da remoção do rádio e urânio, pode também remover químicos inorgânicos, contaminantes microbiais, metais, minerais, e alguns químicos orgânicos (Lahlou, 2003).

A troca iónica pode remover rádio e urânio e também pode ser utilizada para amaciamento e remoção de ferro, manganês, metais pesados, nitratos, arsénico, crómio, selénio e sulfatos (Lahlou, 2003).

Em certos sistemas as unidades de ponto de utilização/entrada podem ser mais rentáveis para comunidades muito pequenas que não têm capacidade financeira para construir uma estação de tratamento centralizada. O sistema de fornecimento de água ou um adjudicatário deverá controlar e manter as unidades. Os custos de instalação dos dispositivos de ponto de utilização/entrada são geralmente moderados.

2.6.2.3 Limitações

Os custos de operação e manutenção destas unidades podem ser altos.

2.6.2.4 Outras considerações

Os sistemas que instalem dispositivos de ponto de utilização devem também desenvolver uma rotina de manutenção e monitorização, uma vez que os proprietários das casas servidas

poderão não compreender como funcionam ou quais os passos necessários para garantir que o tratamento é eficaz (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.2.5 Considerações de deposição

Os cartuxos da osmose inversa podem, normalmente, ser depositados em conjunto com os resíduos domésticos. Às resinas de troca iónica são aplicáveis as mesmas considerações descritas no ponto 2.6.3.8.

2.6.3 Meio de filtração ou resina de utilização única

2.6.3.1 Descrição

Meios de filtração ou resinas de utilização única estão disponíveis para a remoção de urânio e rádio e, nos anos recentes, têm se tornado mais populares. Para o urânio o meio é qualquer resina aniónica de base forte.

Para o rádio existem adsorventes selectivos que o retiram da água através de complexação química com BaSO_4 no suporte de polímero adsorvente (Deng, 2005). Na concepção e dimensionamento deste tipo de sistema de adsorção/filtração devem ser tidas em conta as seguintes peculiaridades deste processo:

- O adsorvente tem uma capacidade de adsorção excepcionalmente alta.
- Não existe passo de regeneração.
- A zona de permuta pode ser significativa quando comparada com o comprimento de equilíbrio de adsorção (Deng, 2005).

A chave para a concepção e dimensionamento deste tipo de sistema de adsorção/filtração é quantificar os requisitos do comprimento de leito de adsorvente necessário, e utilizar uma configuração de duplo-passo como se mostra na Figura 2.10.

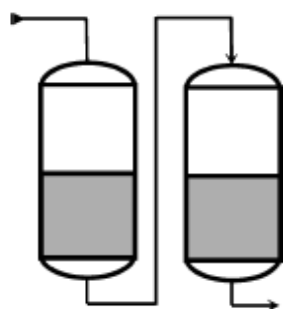


Figura 2.10 - Configuração de duplo-passo (Deng, 2005)

Esta configuração permite que o primeiro leito fique saturado enquanto o segundo é parcialmente saturado com o objectivo de conter a zona de permuta. Assim o primeiro leito é basicamente determinado pelo tempo de adsorção e o segundo pelo comprimento da zona de permuta (Deng, 2005).

2.6.3.2 Benefícios

A principal vantagem dos sistemas de tratamento de utilização única é que estes evitam a criação de água residual com radionuclídeos concentrados e, consequentemente, os seus problemas de deposição. Os custos de operação de resinas de utilização única são relativamente elevados quando comparados com a troca iónica convencional mas estes sistemas podem ser usados quando a descarga não é permitida ou não existe sistema de esgotos disponível. Os adsorventes selectivos de rádio não alteram a dureza da água (Dow Water & Process Solutions, 2009).

2.6.3.3 Limitações

Além de ser mais dispendiosa do que a troca iónica convencional estes sistemas podem ser limitados por: 1) níveis elevados de ferro e manganês no afluente; 2) a acumulação de sedimentos durante a longa vida útil das resinas, e, para o rádio, a carga de rádio na resina.

Um passo de filtração de sedimentos (cartucho ou saco substituíveis) deve ser incluído para protecção contra a obstrução do leito uma vez que não existe lavagem ou esta é feita muito infreqüentemente (Environmental Protection Agency, 2007b).

2.6.3.4 Considerações de deposição

Os meios ou resinas saturados deveram ser entregues a uma empresa que se responsabiliza pelo encaminhamento a destino final adequado.

3 Caso de Estudo

3.1 Caracterização da água abastecida

A água fornecida a uma pequena população apresenta as seguintes parâmetros radiológicos medidos, ao longo do tempo. (Tabela 3.1) Estes dados foram fornecidos pela entidade responsável pelo tratamento e abastecimento em alta da referida população, e foram recolhidos na torre de pressão que abastece a população. A água distribuída a esta população provém de uma captação subterrânea.

Tabela 3.1 - Parâmetros radiológicos da água abastecida

	Alfa total (Bq/L)	Beta total (Bq/L)	Trítio (Bq/L)
09-01-2007	0,23	<0,06	<8,7
26-03-2007	0,38	0,085	-
18-06-2007	0,2	0,07	<6,9
31-08-2007	0,22	0,03	<8,0
06-09-2007	0,17	<0,07	<0,8
10-03-2008	0,19	<0,06	<8,4
12-09-2008	0,24	<0,1	<10
23-06-2009	0,16	<0,1	-

Analisando a Tabela 3.1 é possível concluir que nenhum dos parâmetros se encontra em violação do DL 306/2007 de 27 de Agosto. No entanto existe a possibilidade de com a exploração continua, especialmente em períodos de menor pluviosidade em que a recarga do aquífero é também menor, as concentrações de actividade dos radionuclídeos possam aumentar até acima do limite definido.

As baixas concentrações de trítio indicam que os radionuclídeos presentes não são de origem antropogénica.

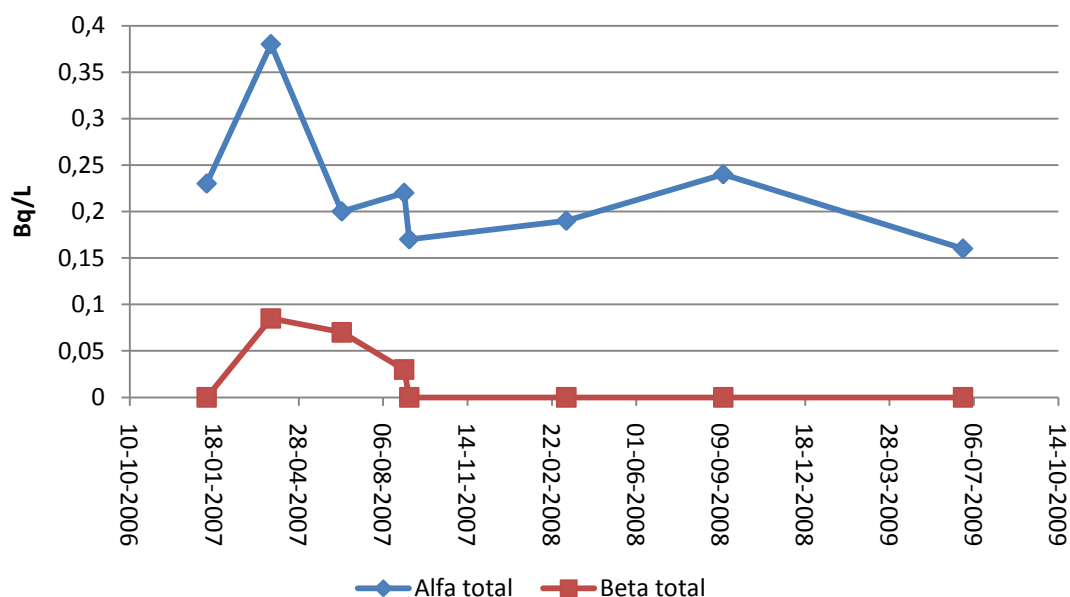


Figura 3.1 - Parâmetros radiológicos

Através da leitura da Figura 3.1 é possível verificar que os radionuclídeos que poderão, neste caso, ser problemáticos são emissores alfa. Uma vez que já existe registo de pelo menos uma ocorrência perto do limite.

Foram determinadas as concentrações de actividade de radionuclídeos individuais, os resultados são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Concentrações de actividade de radionuclídeos individuais e dose indicativa total

Data	U-234 (Bq/L)	U-235 (Bq/L)	U-238 (Bq/L)	Po-210 (Bq/L)	Ra-226 (Bq/L)	Ra-228 (Bq/L)	Th-230 (Bq/L)	Dose Indicativa Total (mSv/L)
13-12-2005	0,262	0,00127	0,0265	0,00046	0,001	-	$6,70 \times 10^{-06}$	0,012
19-07-2007	0,21	0,0012	0,0218	0,0034	0,02	-	$9,20 \times 10^{-05}$	0,015
17-11-2008	0,198	-	0,0216	<0,005	0,02	<0,02	-	-

Os dados constantes da tabela anterior encontram-se na Figura 3.2 sob a forma de gráfico, para facultar uma interpretação mais eficaz.

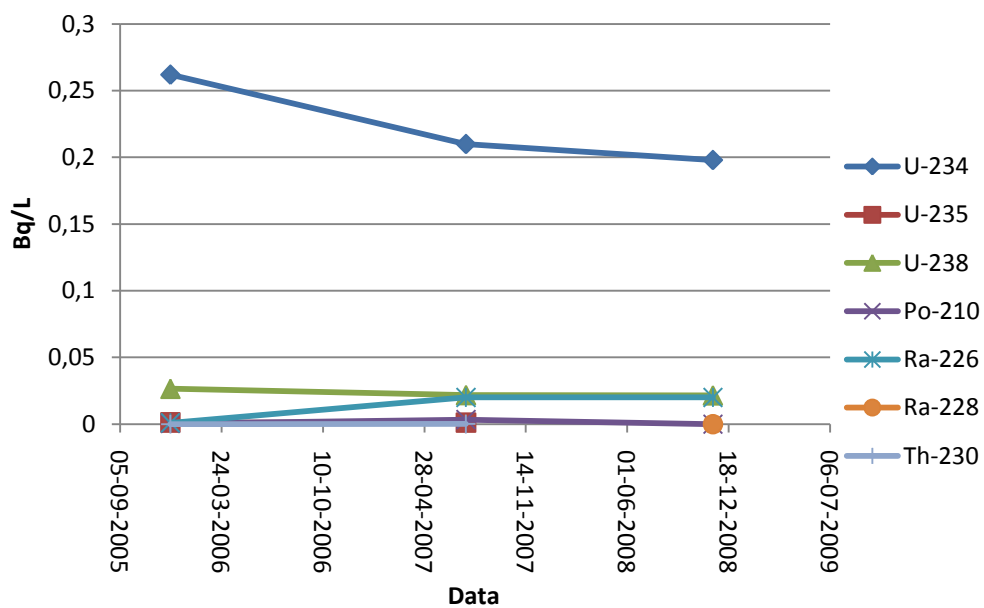


Figura 3.2 - Concentrações de actividade de radionuclídeos individuais medidas em Bq/L

Da interpretação da figura anterior, podemos concluir que o radionuclídeo responsável pela maior parte da radiação emitida é o urânio. Assim, será este o alvo do sistema de tratamento a desenvolver.

A seguir apresenta-se uma série histórica dos caudais diários abastecidos à população.

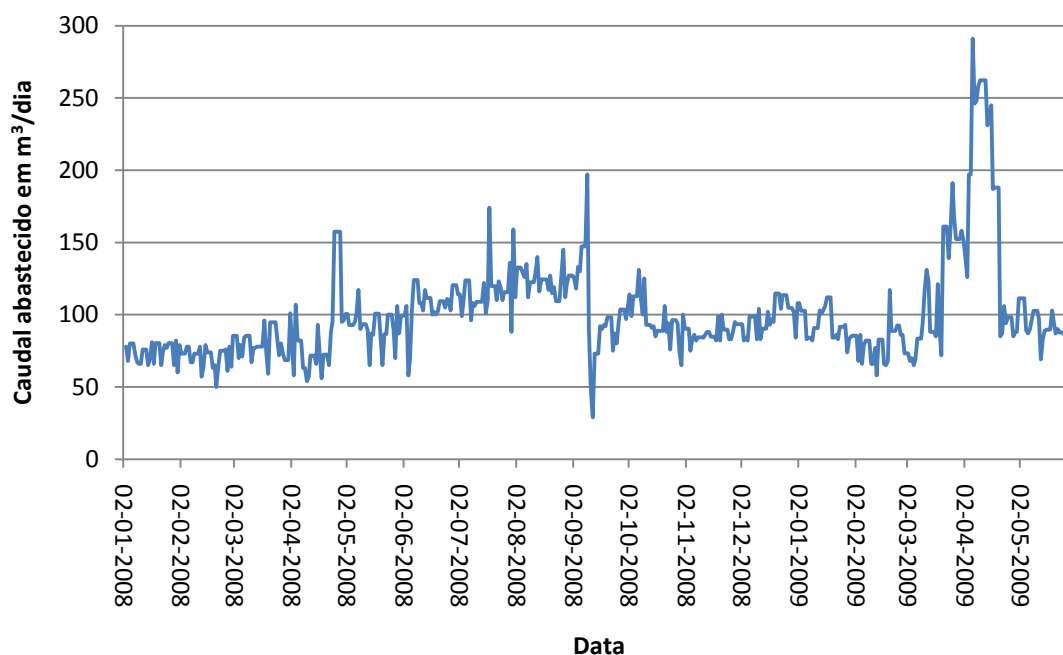


Figura 3.3 - Caudal abastecido à população em m³ por dia

Para a média dos caudais abastecidos não foi considerado o caudal do mês de Abril de 2009 uma vez que neste mês devido a problemas na rede o caudal foi muito superior ao normal. A média dos caudais abastecidos é 95 m³/dia e o caudal máximo durante este período foi 197 m³/dia. O tempo de funcionamento máximo das captações é 16 horas por dia.

3.2 *Seleccção da melhor alternativa disponível*

Na Figura 3.4 é apresentado um diagrama do sistema actual. A desinfecção por adição de hipoclorito é efectuada a montante do reservatório, antes da torre de pressão. Existe outra captação subterrânea (RA1) que não está a ser utilizada devido a problemas de contaminação com nitratos.

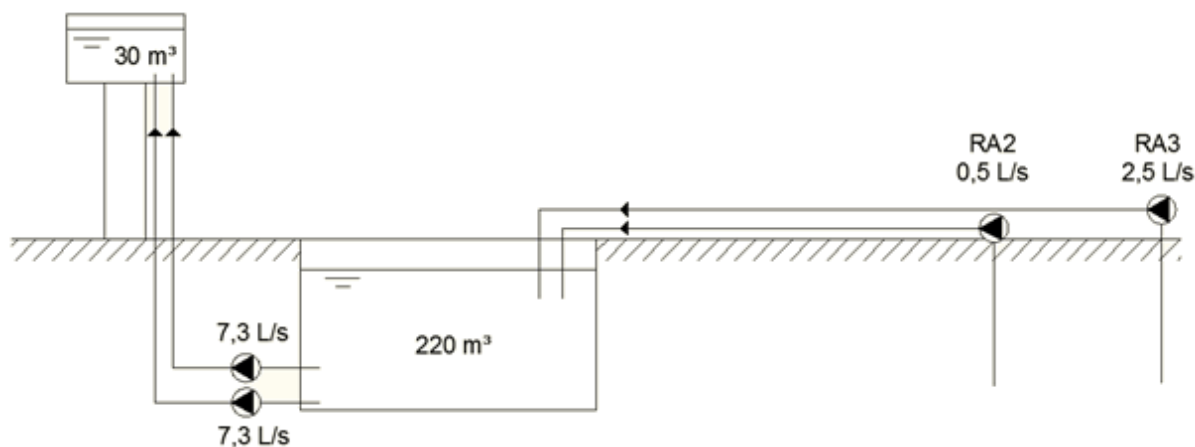


Figura 3.4 - Diagrama do sistema de abastecimento em alta existente

Não existem determinações de radionuclídeos das diferentes captações, assim não é possível saber se a contaminação com urânio provém apenas de uma captação ou se são as duas afectadas. Assim o primeiro passo seria efectuar estas determinações.

Uma vez que a entidade gestora não dispõe destes dados é assumido que a concentração de urânio é similar nas duas captações.

Uma vez que a população a abastecer é isolada e sem outras fontes de água disponíveis torna-se impraticável a utilização de outras técnicas de não-tratamento descritas no ponto 3.5, assim, irão apenas ser consideradas opções de tratamento.

Um sistema tão pequeno como o estudado, onde o único tratamento existente é a desinfecção por adição de hipoclorito, limita as opções de tratamento economicamente viáveis. Devido aos elevados custos de construção as opções de coagulação / filtração e amaciamento por Ca(OH)_2 serão eliminadas.

Os tratamentos de ponto de utilização / entrada serão também descartados devido aos elevados custos de manutenção e ao carácter intermitente da necessidade de tratamento desta fonte de água.

Restam então avaliar as tecnologias de troca iónica, osmose inversa e alumina activada. Deve também ser analisada a opção de utilizar resina aniónica fortemente básica como meio de utilização única dada a extraordinária capacidade que esta apresenta para a remoção de urânio.

A discussão da aplicabilidade destas tecnologias é feita de seguida.

3.2.1 Osmose inversa

Um sistema de osmose inversa atingiria os objectivos de remoção de urânio, no entanto seria sempre necessário efectuar um bypass de modo a reequilibrar a água uma vez que a osmose inversa remove praticamente todos os seus constituintes. Isto introduz uma parte do urânio que estava presente na água. Um sistema de osmose inversa para tratar o caudal necessário representa um investimento inicial de 40.000 a 60.000 euros. Esta tecnologia apresenta custos de exploração elevados devido ao elevado consumo de energia (um sistema desta dimensão com uma pressão de 12 Bar consome 11 kW) e à substituição de membranas.

3.2.2 Troca iónica

A tecnologia de troca iónica recorrendo a resina ABF é adequada para o sistema em questão no entanto seria necessário efectuar estudos para determinar a duração em volumes de leito de cada ciclo de exaustão-regeneração. No entanto, atendendo a grande afinidade do urânio para a resina e a baixa concentração do mesmo e das possíveis espécies competitivas, são esperados ciclos, com grande duração na ordem dos 30 000 volumes de leito em operação cíclica sem nunca atingir o ponto de fuga do urânio.

Devido à baixa concentração de urânio presente no afluente pode tornar-se económico não efectuar a regeneração, existindo mesmo resinas recomendadas para o efeito, tal como, a *DowexTM 1*, fabricada pela *Dow Chemical Company*.

Um sistema de troca iónica por resina ABF poderia mesmo ser adaptado a uma plataforma móvel, onde seriam fixas as colunas de troca e as bombas, de modo a poderem ser utilizadas em vários sistemas baixando assim os custos associados a esta tecnologia. A regeneração poderia ser efectuada num sistema que tenha ligação a uma rede de drenagem de água residual com capacidade adequada, ou em alternativa, se a resina for substituída quando for saturada é eliminado o problema de deposição da água de lavagem e solução de regeneração.

Apesar de terem sido contactadas várias empresas fornecedoras de tecnologia semelhante que não foi possível obter uma estimativa do investimento inicial nem dos custos de exploração.

3.2.3 Alumina activada

Devido à sua capacidade para remover urânio por unidade de volume muito inferior, a utilização da alumina activada como meio de filtração produz uma maior quantidade de resíduos e consome mais reagentes de regeneração que são mais caros do que os utilizados na troca iónica. Assim esta técnica assume-se inferior quando comparada com a anterior.

4 Conclusões

Os radionuclídeos encontram-se normalmente presentes em baixas concentrações nos solos e rochas, estes podem ser solubilizados contaminando assim as reservas utilizadas para produção de água para consumo humano.

A exposição prolongada a doses baixas de radiação ionizante causam um aumento da incidência de cancro. Foi por esta razão legislado um valor máximo para a dose indicativa total, radiação alfa e radiação beta.

Nesta dissertação foram abordadas várias técnicas que permitem reduzir a concentração radionuclídeos de modo a tornar a água mais segura para o consumo humano continuado. Foram primeiro abordadas possibilidades de redução da concentração que dispensam a alteração do tratamento existente. Em seguida foram discutidas técnicas de tratamento que podem ser adequadas a vários tipos de sistemas de abastecimento. Para este efeito foram analisadas as características químicas relevantes do urânio e do rádio.

Seguidamente foi analisado um caso de estudo com base num pequeno sistema que consiste em duas captações subterrâneas, a água resultante destas captações é armazenada num reservatório. O único tratamento deste sistema é a cloragem por hipoclorito. Concluiu-se que tanto a osmose inversa como a troca iónica são alternativas viáveis para o tratamento de radionuclídeos neste sistema. A escolha de uma das duas depende de factores económicos que não puderam ser apurados.

5 Bibliografia

- BAEZA, A., FERNANDEZ, M., HERRANZ, M., LEGARDA, F., MIRO, C. & SALAS, A. (2006) Removing uranium and radium from a natural water. *Water Air and Soil Pollution*, 173, 57-69.
- BLACKMAN, W. C. (2001) *Basic hazardous waste management*, Boca Raton, Lewis Publishers.
- CARSON, P. A. & MUMFORD, C. J. (2002) *Hazardous chemicals handbook*, Oxford ; Boston, Butterworth-Heinemann.
- DENG, S. G. (2005) Polymeric adsorbent for radium removal from groundwater. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 11, 805-809.
- DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS (2009) *DOWEX Resins for Separation of Radium from Water*, Acedido a 19 de Julho de 2009, http://www.dow.com/liquidseps/prod/pt_ra.htm
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007a) *Mitigation Techniques & Treatment Options for Radionuclides*, Acedido a 21 de Abril de 2009, http://www.epa.gov/ogwdw000/dwa/pdfs/webcast/presentations/mitigation_techniques_and_treatment_options_for_radionuclides.pdf
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007b) *Radionuclides Compliance Help: Learn About Compliance and Disposal Options*, Acedido a 21 de Abril de 2009, www.epa.gov/OGWDW/radionuclides/pdfs/learn.pdf
- HUXSTEP, M. S., T. (1988) Reverse Osmosis Treatment to Remove Inorganic Contaminants from Drinking Water. Environmental Protection Agency. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=2000TLRL.txt>
- LAHLOU, M. (2003) Point-of-Use/Point-of-Entry Systems. Morgantown, National Drinking Water Clearinghouse. http://www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009_tb/point_of_use.pdf
- PEDERSEN III, E. J. (2001) Greensand filtration removes radium. *Water Technology Magazine* 24.

QURESHI, N. & NELSON, S. (2003) Radium removal by HMO and manganese greensand. *Journal American Water Works Association*, 95, 101-108.

SENGUPTA, A. K. (1995) *Ion exchange technology : advances in pollution control*, Lancaster, Pa., Technomic Pub.

SORG, T. J. (1988) Methods for Removing Uranium from Drinking-Water. *Journal American Water Works Association*, 80, 105-111.

SUBRAMONIAN, S., CLIFFORD, D. & VIJESWARAPU, W. (1990) Evaluating Ion-Exchange for Removing Radium from Groundwater. *Journal American Water Works Association*, 82, 61-70.

WALTON, W. C. (1970) *Groundwater resource evaluation*, New York, McGraw-Hill.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (2004) *Guidelines for drinking-water quality*, Geneva, World Health Organization.